



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08F 2/38, B01F 17/00, A61K 7/48, 7/043	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 96/10044 (43) Date de publication internationale: 4 avril 1996 (04.04.96)
---	-----------	---

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/01252

(22) Date de dépôt international: 28 septembre 1995 (28.09.95)

(30) Données relatives à la priorité:

94/11575	28 septembre 1994 (28.09.94)	FR
94/11576	28 septembre 1994 (28.09.94)	FR
95/04120	6 avril 1995 (06.04.95)	FR

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): LVMH RECHERCHE [FR/FR]; 25, rue des Peupliers, F-92752 Nanterre (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): TRANCHANT, Jean-François [FR/FR]; 365, rue de Courtasaule, Marigny-les-Usages, F-45760 Boigny-sur-Bionne (FR). RIESS, Henri-Gérard [FR/FR]; 31, rue du Meunier, F-68200 Mulhouse (FR). MEYBECK, Alain [FR/FR]; Les Poissons, 20 ter, rue de Bezons, F-92400 Courbevoie (FR).

(74) Mandataires: PORTAL Gérard etc.; Cabinet Beau de Loménie, 158, rue de l'Université, F-75340 Paris Cédex 07 (FR).

(81) Etats désignés: JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.
Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.

(54) Title: NAIL VARNISH CONTAINING MICROGELS

(54) Titre: VERNIS A ONGLES CONTENANT DES MICROGELS

(57) Abstract

Novel nail varnishes with essentially organic solvents containing microgels, particularly acrylic microgels. The use of such microgels for altering the physical properties of an essentially organic solvent-containing nail varnish composition and/or the properties of the film produced when said composition is applied, is also disclosed.

(57) Abrégé

L'invention concerne des nouveaux vernis à ongles à solvants essentiellement organiques contenant des microgels. Les microgels sont en particulier des microgels acryliques. L'invention concerne également l'utilisation de ces microgels pour modifier les propriétés physiques d'une composition de vernis à ongles à solvants essentiellement organiques et/ou les propriétés du film obtenu lors de l'étalement de ladite composition.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

Vernis à ongles contenant des microgels.

L'invention concerne de nouveaux vernis à ongles contenant des microgels ainsi que l'utilisation de ces microgels pour modifier les propriétés physiques desdits vernis et/ou du film obtenu.

La présente invention se situe tout particulièrement dans le domaine des vernis à ongles comprenant un milieu solvant organique essentiellement non aqueux. Dans de tels vernis à ongles, le solvant ou le mélange de solvants représente classiquement entre 50 et 80 % en poids par rapport au poids total du vernis à ongles. Les solvants organiques classiquement utilisés sont des esters légers, en particulier l'acétate d'éthyle, de propyle ou de butyle. Le milieu solvant organique peut également contenir des alcools légers, en particulier l'éthanol, l'isopropanol ou le butanol ou des cétones, en particulier l'acétone ou la méthyléthylcétone.

On désignera au sens de l'invention par vernis à ongles comprenant un milieu solvant organique essentiellement non aqueux ou plus simplement par vernis à ongles à solvants organiques, des vernis à ongles dans lesquels le solvant comprend au plus 1 % d'eau et est composé d'au moins l'un des solvants définis ci-dessus.

D'une façon générale, on utilise dans les vernis à solvants organiques des argiles organophiles pour empêcher la sédimentation des pigments. A titre d'exemple d'argiles organophiles utilisées couramment à cet effet, on citera les smectites, hectorites, bentonites et montmorillonites quaternisées. L'utilisation de ces produits présente des inconvénients bien connus des formulateurs de vernis à ongles : en effet, ils diminuent fortement l'adhésion du vernis, par ailleurs ils diminuent également sa brillance et, autre inconvénient, ils nécessitent généralement la présence de toluène dans la formulation.

D'une façon générale, dans les vernis à ongles comprenant un solvant organique, l'essentiel de l'extrait sec est dû à la présence de nitrocellulose.

Or, la demanderesse a maintenant découvert qu'une partie ou même la totalité de la nitrocellulose contenue dans les vernis à ongles à solvants organiques pouvait être remplacée par des microgels et que, par ailleurs, de façon tout à fait surprenante, la présence de microgels dans les compositions de vernis à ongles permettait une amélioration des propriétés rhéologiques du vernis et/ou du film,

permettant en particulier d'éviter la précipitation des pigments. Cette remarquable propriété permet de diminuer sensiblement, voire même de supprimer la quantité d'argiles organophiles généralement utilisées à cet effet dans les vernis à ongles, mais dont les inconvénients sont bien connus, comme on l'a exposé ci-dessus.

5 Par ailleurs, les spécialistes de la formulation des vernis à ongles savent que, parmi les autres problèmes à résoudre, il est notamment essentiel de trouver un bon compromis permettant d'avoir un extrait sec élevé sans toutefois augmenter de façon trop importante la viscosité du produit. Ceci est particulièrement aigu lorsque l'on recherche à réaliser un vernis permettant d'obtenir un bel aspect de
10 surface de l'ongle avec une seule couche de vernis. Un tel vernis est désigné couramment par l'homme du métier en utilisant le vocable anglais "one coat".

En effet, pour qu'un vernis de ce type puisse, en une seule couche, former un film de couverture suffisante, il est généralement nécessaire d'augmenter la quantité de pigments. Toutefois, il faut veiller à ne pas dépasser une certaine
15 concentration de pigments, car cela pourrait être préjudiciable à la brillance du film obtenu. On pourrait alors songer à augmenter l'épaisseur du film en augmentant la quantité de nitrocellulose et/ou de résine, mais dans ce cas, on se heurte à un problème d'étalement du vernis dû à une viscosité trop élevée. Pour tenter de régler ce problème, on a proposé de diminuer le grade de la nitrocellulose utilisée, mais
20 alors la qualité du film diminue, il devient plus cassant et s'écaille.

Or, la demanderesse a mis en évidence que, de façon surprenante, l'incorporation d'un microgel dans une formule de vernis à ongles permettait d'augmenter l'extrait sec du vernis sans pour autant augmenter sensiblement sa viscosité.

25 Ainsi, la présente invention permet en particulier de fournir une solution au problème de la formulation des vernis à ongles de type "one coat" tel que défini ci-dessus.

Selon l'une de ses caractéristiques essentielles, l'invention concerne des vernis à ongles comprenant un milieu solvant organique essentiellement non
30 aqueux contenant, outre les constituants usuels des vernis à ongles, au moins un microgel, ledit microgel n'étant pas obtenu à partir d'une microdispersion de polymère acrylique préparée par polymérisation radicalaire d'au moins un monomère acrylique en présence d'un copolymère-bloc à base de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et de polyacrylate de tertibutyle (PAtBu).

Les microgels utilisables pour préparer les vernis à ongles selon l'invention pourront être tous les microgels, en particulier les microgels tels qu'ils ont été définis par W. FUNKE et al., "Intramolecularly Crosslinked Macromolecules. Formation and Structure. Characterization and Particules Properties", Polym. Internat. 30 519 (1993). Dans cette publication, FUNKE et al. donne une définition complète des microgels en insistant sur les points suivants : la solubilité étant une caractéristique commune aux microgels et aux polymères linéaires, les microgels se distinguent des polymères linéaires ou branchés par un réseau de réticulation tridimensionnelle. Le diamètre de leurs particules est inférieur à 100 nm et leur masse moléculaire est en général supérieure à 10^6 g/mol. De ce fait, les microgels peuvent être dispersés pour former des solutions colloïdales transparentes ou légèrement opalescentes.

Les microgels obtenus à partir d'une microdispersion de polymère acrylique préparé par polymérisation radicalaire d'au moins un monomère acrylique en présence d'un copolymère-bloc à base de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et de polyacrylate de tertiobutyl (PAtBu), ont été volontairement exclus de la liste des microgels utilisables selon l'invention pour tenir compte de la demande française N°93.11705 déposée par la demanderesse le 1er octobre 1993, portant sur des microdispersions stables et des microgels à base de polymères acryliques, ainsi que sur leur procédé d'obtention et des compositions notamment cosmétiques les composant.

Selon une variante particulièrement avantageuse de l'invention, le microgel comprend un polymère réticulé à base d'un monomère monofonctionnel dit monomère principal et d'un monomère difonctionnel agissant comme agent réticulant.

Le monomère principal sera avantageusement choisi parmi les monomères acryliques, méthacryliques, styréniques ou les esters vinyliques.

Plus précisément, ces monomères seront choisis dans la famille comprenant :

- les alkylacrylates et alkylméthacrylates présentant des groupements alkyl en C1 à C6, linéaires ou ramifiés, ou leur mélange,
- des monomères styréniques,
- des esters vinyliques présentant des groupements alkyles en C1 à C18, par exemple l'acétate de vinyle.

Les monomères difonctionnels faisant fonction d'agent réticulant seront choisis avantageusement parmi les monomères suivants :

- les monomères diacryliques ou diméthacryliques, par exemple le diméthacrylate de butanediol, le diméthacrylate d'éthylèneglycol, le diméthacrylate de diéthylèneglycol, le diméthacrylate de tétraéthylèneglycol,
- les monomères aromatiques difonctionnels, par exemple le divinylbenzène.

On choisira préférentiellement les différents monomères dans la famille des monomères de type acrylique ou méthacrylique. Le taux de réticulation des microgels représenté par la proportion de monomère difonctionnel par rapport au monofonctionnel est avantageusement compris entre 0,5 et 40 % en poids, de préférence entre 0,5 et 15 %.

De tels microgels existent, pour certains, dans le commerce. On citera en particulier les microgels commercialisés par la société NIPPON PAINT.

Ces microgels pourront également être obtenus par gonflement dans un solvant du polymère d'un microlatex préparé par polymérisation radicalaire d'un monomère monofonctionnel tel que défini précédemment, en présence d'un monomère réticulant et d'un agent tensioactif, de préférence un agent tensioactif anionique.

Pour préparer ces microgels, on préparera en particulier des solutions micellaires de tensioactifs en présence desquels les microlatex seront préparés par tout procédé de polymérisation en présence d'un amorceur organosoluble ou hydrosoluble comme décrit par W. FUNKE avec des polyesters saturés ou insaturés en particulier dans :

25

– "Emulsifying properties of saturated polyesters"

H. BAUMANN, B. JOOS, W. FUNKE, Makromol. Chem., 187, 2933 (1986),

30

– "Saturated polyesters as emulsifiers for emulsion copolymerization of unsaturated polyester resins with styrene"

H. BAUMANN, B. JOOS, W. FUNKE

Makromol. Chem., 190, 83–92 (1989),

- "Reactor Microgels by Self-emulsifying Copolymerization of Unsaturated Polyester Resins with Acrylic and Methacrylic Esters"

Makromol. Chem., 184, 755-762 (1983)

M. MIYATA, W. FUNKE

5

- "Reactive Microgels by Emulsion Polymerization of Unsaturated Polyester Resins"

Y.-Ch. YU, W. FUNKE

Die Angewandte Makromol. Chem., 103, 187-202 (1982),

10

- "Surfactant Properties of Unsaturated Polyesters"

Y.-Ch. Yu, W. FUNKE

Die Angewandte Makromol. Chem., 103, 203-215 (1982).

15

Pour préparer les microlatex que l'on transforme ensuite en microgels avant leur incorporation dans les vernis selon l'invention, on peut utiliser différents tensioactifs cités dans la littérature en particulier :

- des tensioactifs classiques anioniques, en particulier du dodécylsulfate de sodium, dont les références bibliographiques sont les suivantes :

20

D. KÜHNLE et W. FUNKE, "Über die Reaktionsfähigkeit der Vinylgruppen in vernetzten Divinylbenzol-Polymeren und Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren", Makromol. Chem., 139, 255, (1971)

25

W. BEER, D. KÜHNLE et W. FUNKE, "Darstellung räumlich vernetzten Polymere aus difunktionellen Monomeren und reaktiven polyfunktionellen Microgel - und Gelpartikeln", Angew. Makromol. Chem., 23, 205 (1972)

W. OBRECHT, U. SEITZ et W. FUNKE, "Zur Herstellung von reaktiven Microgelen durch Emulsion Polymerisation von reinen mehrfunktionellen Vinylmonomeren", Makromol. Chem., 175, 3587 (1974) ;

30

- des tensioactifs cationiques classiques comme décrit dans S. ISHIKURA, K. ISHII et R. MIZUGUSHI, "Flow and film properties of coatings containing microgels", Prog. in Org. Coat., 15, 373 (1988),
 - 5 - des tensioactifs non ioniques, en particulier du polyoxyéthylène-polyoxypropylène (POE-POP), comme décrit dans EP O 267 726,
 - des mélanges de tensioactifs classiques et de tensioactifs non ioniques comme décrit dans le brevet allemand DE-3 723 274,
 - 10 - des résines époxy modifiées par des zwitterions, comme décrit dans H. MURAMOTO, K. ISHII, T. MUYAZONO, S. ISHIKURA et R. MIDZUGUSHI, "Design of microgel-containing Coatings", Proceedings 13th Int. Conf. Org. Coat. Sci. Techn., 237 (1987) et dans S. ISHIKURA, "Zwitter ion
 - 15 Modified Epoxy Resins that serve as Emulsifier in the Microgel Forming Emulsion Polymerization Reaction", ACS Org. Coatings and Polym. Sci Proc., 48, 989 (1983),
 - des polyesters saturés et insaturés comme décrit dans W. FUNKE, R. KOLITZ et W. SRAEHLE, "Emulsion Polymerization of unsaturated polyester resins", Makromol. Chem., 180, 2797 (1979), dans Y. Ch. YU et W. FUNKE, "Reactive microgels by emulsion polymerisation of unsaturated polyester resins", Angew. Makromol. Chem. , 103, 187 (1982) et dans H. BAUMANN, B. JOOS et W. FUNKE, "Emulsifying properties of saturated polyesters", Makromol. Chem.,
 - 20 187, 2933 (1986),
 - 25 - des sulfosuccinates comme décrit dans le brevet US 4 414 357.
- On choisira avantageusement comme tensioactifs des tensioactifs macromoléculaires, en particulier des polyesters fonctionnalisés par des groupements carboxyliques.
- 30 Selon une autre variante particulièrement avantageuse de l'invention, le tensioactif macromoléculaire appartiendra à une première famille (I) constituée :
- des polymères fonctionnalisés répondant à la formule :
- (P) - S - X - F (1)

dans laquelle :

. (P) est une chaîne polymérique à caractère hydrophobe de masse molaire moyenne en nombre comprise entre 500 et 250 000,

. S représente le soufre,

5 . X représente :

– une chaîne hydrocarbonée saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone et substituée par au moins un groupe COOH ou NH₂, sous forme libre ou salifiée,

– une chaîne peptidique constituée de 2 à 4 acides aminés, en particulier naturels,

10 . F représente un groupe COOH ou NH₂, sous forme libre ou salifiée

– et des polymères résultant de la polymérisation radicalaire d'au moins un monomère en présence d'un peptide porteur d'au moins un groupement disulfure et/ou d'au moins une fonction thiol, tel qu'un hydrolysate de kératine.

15 La chaîne polymérique (P) est avantageusement obtenue par polymérisation radicalaire d'un monomère acrylique ou vinylique.

Parmi les monomères acryliques, on citera tout particulièrement les acrylates, méthacrylates, éthylacrylates d'un groupe hydrocarboné en C1 à C18, saturé ou insaturé, en particulier allylique, linéaire, ramifié ou comprenant un cycle.

20 Un monomère préféré selon l'invention pour préparer les chaînes polymériques (P) ci-dessus est le méthacrylate de méthyle.

Parmi les monomères vinyliques, on citera notamment le styrène, l' α -méthylstyrène, les styrènes substitués, l'acrylonitrile, les esters vinyliques tels que l'acétate de vinyle.

25 Parmi les mélanges de monomères, on citera en particulier les mélanges d'acrylate ou de méthacrylate d'alkyle et d'acrylate ou de méthacrylate d'allyle, plus particulièrement les mélanges de méthacrylate de méthyle et de méthacrylate d'allyle. L'avantage de tels mélanges de monomères est qu'ils conduisent à des chaînes polymériques partiellement insaturées permettant
30 d'obtenir des propriétés spécifiques des polymères liées à la présence de ces insaturations dans la chaîne polymérique.

Des produits particuliers de la famille de polymères (I) ci-dessus ont été décrits par :

. Y. YAMASHITA, Y. CHUJO, H. KOBAYASHI et KAWAKAMI dans Polym. Bull., 5, 361-366 (1981) ; cette publication décrit des macromonomères de formule générale (PMMA) SCH(COOH)CH₂COOH ainsi que d'autres macromonomères acryliques présentant la même fonction terminale.

5 Tous ces macromonomères sont destinés à être utilisés dans des opérations de polycondensation ;

. Y. CHUJO, H. KOBAYASHI et Y. YAMASHITA dans J. of Polym. Sci., Part A : Polym. Chem., 27, 2007-2014 (1989) ; cette publication décrit des macromonomères destinés également à des opérations de polycondensation, ces
10 macromonomères étant constitués d'une chaîne polymérique PMMA terminée par un groupement fonctionnel aromatique dicarboxylique.

Les différents travaux de YAMASHITA, CHUJO et coll. ont porté sur certains polymères de cette famille obtenus par polymérisation radicalaire d'un monomère en présence d'acide thiomalique. Les produits utilisables selon
15 l'invention comme agent tensioactif macromoléculaire peuvent être obtenus dans un procédé analogue à celui décrit dans les travaux de YAMASHITA, CHUJO et coll. cités précédemment, mais en utilisant différents autres agents de transfert de chaîne lors de la polymérisation radicalaire. Ces agents de transfert de chaîne étant constitués par des thiols ou des disulfures susceptibles de se décomposer pour
20 générer des groupements thiol agissant à leur tour comme agent de transfert de chaîne.

Ainsi, selon une variante, le polymère fonctionnalisé servant de tensioactif macromoléculaire pourra résulter de la polymérisation radicalaire d'un monomère en présence d'un thiol répondant à la formule H-S-X-F ou d'un
25 disulfure répondant à la formule F-X-S-S-X-F dans lesquelles :

- X représente :

- une chaîne hydrocarbonée saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, comprenant 1 à 6 atomes de carbone et substituée par au moins un groupe COOH ou NH₂, sous forme libre ou salifiée

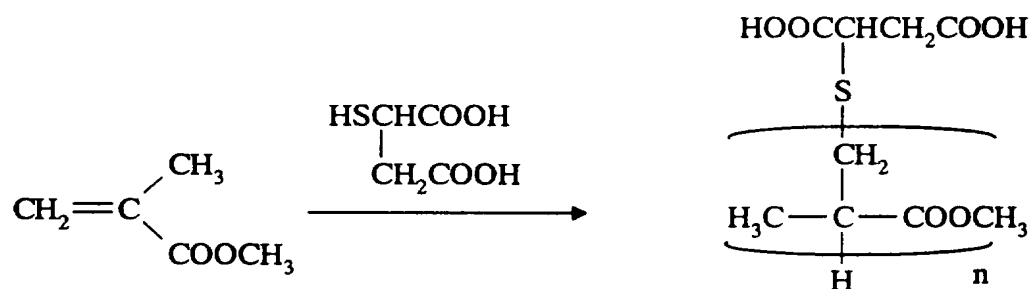
30 - une chaîne peptidique constituée de 2 à 4 acides aminés, en particulier, naturels,

- F représente un groupe COOH ou NH₂, sous forme libre ou salifiée, ledit thiol ou disulfure agissant comme agent de transfert de chaîne lors de ladite

polymérisation radicalaire, ledit (ou lesdits) monomère(s) conduisant à la formation de la chaîne polymérique (P) telle que précédemment définie.

Le principe du procédé de synthèse ci-dessus est, comme on l'a vu précédemment, directement inspiré des travaux de YAMASHITA, CHUJO et coll, 5 qui. ont développé ce type de macromonomères dans le but de les copolymériser par polycondensation et ainsi former des copolymères greffés (voir en particulier, E.J. GOETHALS, "Telechelic Polymers Synthesis and Applications" CRC Press, Inc, 169-179 (1989)).

10 Le principe de cette synthèse consiste à polymériser du méthacrylate de méthyle par voie radicalaire en présence d'un agent de transfert portant les fonctions acides, en l'occurrence l'acide thiomalique, dans les conditions indiquées dans le schéma réactionnel ci-dessous:



15 Cette réaction s'effectue en milieu solvant, par exemple THF, en présence d'un amorceur de polymérisation radicalaire, par exemple l'azobisisobutyronitrile (AIBN) à une température de l'ordre de 60°C.

Les polymères fonctionnalisés pourront avantageusement être préparés dans un procédé par analogie inspiré du schéma réactionnel ci dessus, en choisissant le(s) monomère(s) et le thiol en fonction du produit final visé.

La réaction de polymérisation radicalaire du (ou des) monomère(s) sera réalisée en milieu solvant, en présence d'un agent de polymérisation radicalaire constitué d'un amorceur organo-soluble, de préférence choisi dans la famille des amorceurs azoïques.

25 A titre d'exemple d'amorceur préféré, on citera l'azobisisobutyronitrile (AIBN).

La réaction a lieu en milieu solvant.

Le solvant ou mélange de solvants sera choisi en fonction de la nature du (ou des) monomère(s) à polymériser et du thiol.

Le solvant ou mélange de solvants sera choisi en fonction de la nature des réactifs. De préférence il s'agira d'un solvant ou d'un mélange de solvants capable de dissoudre l'ensemble des réactifs en présence, à savoir les monomères, le polymère formé, l'amorceur et l'agent de transfert.

5 Le solvant peut avoir un caractère acide, on utilisera, par exemple, l'acide acétique ; il peut également avoir un caractère basique, par exemple, la diméthyléthanolamine.

La température de réaction sera avantageusement comprise entre 30°C et 120°C, mais est à ajuster en fonction des réactifs en présence. On comprend
10 aisément qu'elle dépend de la nature de l'amorceur et de la nature du solvant.

La masse moléculaire du polymère fonctionnalisé résultant du procédé décrit ci-dessus sera contrôlée en jouant sur la quantité d'agent transfèreuseur de chaîne introduite.

15 Les proportions d'amorceur, transfèreuseur et monomère(s) peuvent être calculées d'après la relation classique connue pour le transfert de chaîne :

$$\frac{1}{DP_n} = \frac{1}{DP_{n_0}} + Cs\left(\frac{S}{M}\right)$$

où

- S/M est le rapport molaire thiol/monomère à engager
- Cs est la constante de transfert dépendant de la nature du (des) monomère(s), de
20 l'agent de transfert, de la température et du solvant
- DP_n est le degré de polymérisation du polymère que l'on veut synthétiser
- DP_{n0} est le degré de polymérisation du polymère que l'on aurait obtenu en absence d'agent de transfert.

25 D'une manière générale, pour préparer les polymères fonctionnalisés répondant à la formule (1) décrite précédemment, on utilisera comme agent de transfert de chaîne un thiol répondant à la formule H-S-X-F où X et F ont les significations données précédemment.

Selon une variante de procédé, on pourra utiliser comme agent de transfert de chaîne un disulfure de formule F-X-S-S-X-F, dans la mesure où ce
30 disulfure est susceptible de se scinder en deux radicaux F-X-S· dans les conditions de la polymérisation radicalaire, ces deux radicaux agissant de façon analogue à ce qui se passe en présence du thiol correspondant H-S-X-F.

Les thiols utiles pour la préparation des composés de la famille (I) sont tous les composés répondant à la formule H-S-X-F dans laquelle :

X représente :

- 5 - une chaîne hydrocarbonée saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, comprenant 1 à 6 atomes de carbones et substituée par au moins un groupe COOH ou NH₂, libre ou salifié
- une chaîne peptidique constituée de 2 à 4 acides aminés, en particulier, naturels,

F représente un groupe COOH ou NH₂, sous forme libre ou salifiée.

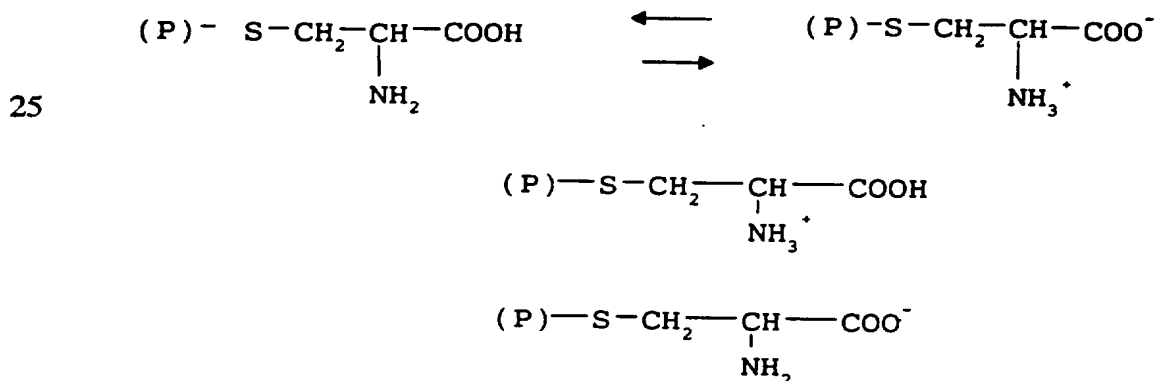
- 10 Les disulfures utiles pour préparer les polymères fonctionnalisés de la famille (I) sont les disulfures répondant à la formule F-X-S-S-X-F où X et F ont les significations données ci-dessus.

Des polymères fonctionnalisés particulièrement préférés pour préparer les produits de la famille (I) sont ceux dans lesquels la partie F-X comprend au moins une fonction carboxylique et au moins une fonction amine sous forme libre ou salifiée.

A titre d'exemple de tels polymères, on citera ceux dans lesquels l'agent transfère de chaîne est la cystéine ou l'homocystéine.

20 On citera tout particulièrement les polymères fonctionnalisés résultant de la polymérisation radicalaire d'au moins un monomère en présence de cystéine agissant comme agent de transfert de chaîne.

Un tel polymère fonctionnalisé suivant qu'il est sous forme libre ou salifiée, répond à l'une des formules :



où (P) est une chaîne polymérique résultant de la polymérisation radicalaire d'au moins un monomère.

Les polymères fonctionnalisés de la famille (I) pourront également résulter de la polymérisation radicalaire d'un monomère en présence d'un thiol
 5 répondant à la formule H-S-X-F ou d'un disulfure répondant à la formule F-X-S-S-X-F dans lesquelles :

- X représente :

- une chaîne hydrocarbonée saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, comprenant 1 à 6 atomes de carbone et substituée par au moins un groupe COOH
 10 ou NH₂, sous forme libre ou salifiée

- une chaîne peptidique constituée de 2 à 4 acides aminés, en particulier, naturels,

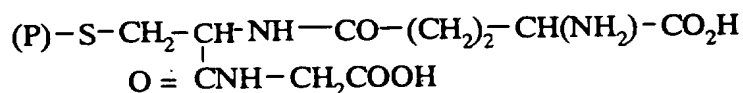
- F représente un groupe COOH ou NH₂, sous forme libre ou salifiée, ledit thiol ou disulfure agissant comme agent de transfert de chaîne lors de ladite
 15 polymérisation radicalaire, ledit (ou lesdits) monomère(s) conduisant à la formation de la chaîne polymérique (P) telle que précédemment définie.

Les chaînes polymériques (P) définies précédemment ont de préférence une masse moyenne en nombre inférieure à 20 000, de préférence encore comprise entre 500 et 10 000.

20 On choisira de préférence parmi les produits décrits ci-dessus ceux dans lesquels la partie F-X comprend au moins une fonction carboxylique et au moins une fonction amine sous forme libre ou salifiée.

A titre d'exemples de polymères fonctionnalisés de la famille (I), on citera le produit de formule :

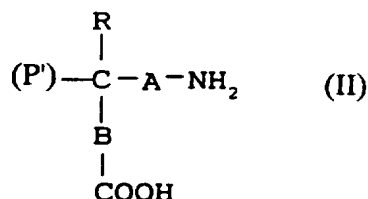
25



et plus particulièrement le polymère fonctionnalisé obtenu par polymérisation radicalaire d'un monomère conduisant à la chaîne polymérisée telle que définie
 30 précédemment en présence d'un agent de transfert de chaîne constitué par du glutathion.

Selon d'autres variantes avantageuses de l'invention, on réalisera la polymérisation radicalaire du monomère conduisant à la formation de la chaîne polymérique P précédemment définie en présence de cystéine ou d'homocystéine, qui agira comme agent de transfert de chaîne. On pourra également utiliser comme agent de transfert de chaîne un peptide porteur d'au moins un groupement disulfure et/ou d'au moins une fonction thiol, tel qu'un hydrolysate de kératine.

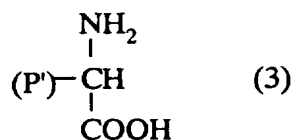
Selon une autre variante de l'invention, l'agent tensioactif macromoléculaire pourra être un polymère fonctionnalisé en bout de chaîne répondant à la formule



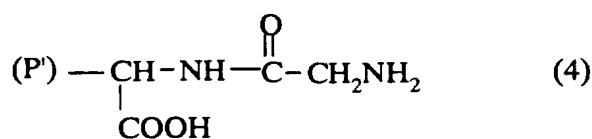
dans laquelle :

- la chaîne polymérique (P') est une chaîne avantageusement hydrophobe obtenue par polymérisation radicalaire d'au moins un monomère, et dont la masse molaire moyenne en nombre est comprise entre 500 et 250 000, de préférence inférieure à 20 000, de préférence comprise entre 500 et 10 000,
 - R représente un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée comprenant 1 à 8 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée, éventuellement substituée par au moins un groupe choisi parmi CO₂H, NH₂, OH ou un groupe phényle, lui-même éventuellement substitué,
 - A et B, identiques ou différents, représentent chacun une liaison simple, une chaîne hydrocarbonée saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée comprenant de 1 à 16 atomes de carbone, pouvant contenir une fonction amide, une chaîne peptidique, comprenant 2 à 4 acides aminés, en particulier, naturels,
 - les groupements COOH et/ou NH₂ étant libres ou salifiés,
- les monomères ou mélanges de monomères constituant la chaîne (P') sont les mêmes que ceux constituant la chaîne (P) des produits de la formule (I) précédemment définie.

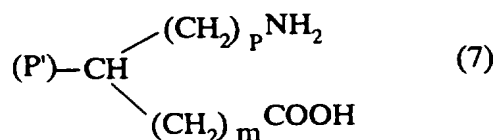
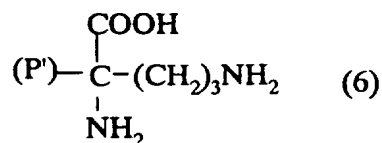
Ce polymère de formule (II) sera avantageusement choisi parmi les produits suivants :



5



10



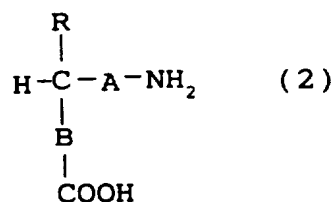
dans lesquelles :

(P') est une chaîne polymérique telle que précédemment définie,

15 m et p sont des entiers compris entre 0 et 11 et dont la somme est comprise entre 2 et 11,

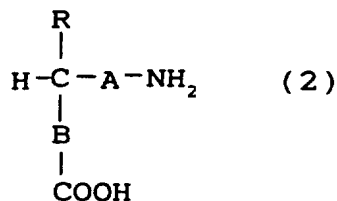
ou d'un polymère fonctionnalisé obtenu par polymérisation radicalaire d'au moins un monomère en présence d'un acide aminé ou d'un dérivé d'acide aminé répondant à la formule :

20



dans laquelle R, A et B ont les significations données précédemment.

Les produits de la formule (II) peuvent être obtenus par polymérisation radicalaire d'au moins un monomère conduisant à la formation de la chaîne polymérique hydrophobe (P') en présence d'un acide aminé ou d'un dérivé d'acide aminé répondant à la formule (2) ci-dessous :



agissant comme agent de transfert de chaîne lors de ladite polymérisation radicalaire.

Dans la formule (2) ci-dessus, les groupements R, A et B ont les significations données pour les mêmes groupements dans la formule (II).

Le rôle d'agent de transfert de chaîne du produit de formule (2) dans la polymérisation radicalaire est rendu possible du fait du caractère labile de l'hydrogène porté par le carbone dans la formule (2) ci-dessus.

Ce procédé qui met en oeuvre un acide aminé ou un dérivé d'acide aminé comme agent de transfert de chaîne lors de la polymérisation radicalaire d'au moins un monomère conduisant à la formation d'une chaîne polymérique (P') est inspiré par analogie du procédé décrit dans les travaux de YAMASHITA, CHUJO et coll., cités précédemment, en remplaçant le thiol par un acide aminé ou un dérivé d'acide aminé présentant un atome d'hydrogène labile.

Plus précisément, comme cela a été signalé précédemment, la synthèse de PMMA fonctionnalisés par des groupements acides carboxyliques est déjà connue. YAMASHITA, CHUJO et coll. ont développé ce type de macromonomères dans le but de les copolymériser par polycondensation et ainsi former des copolymères greffés (voir en particulier, E.J. GOETHALS, "Telechelic Polymers Synthesis and Applications" CRC Press, Inc, 169-179 (1989)).

Le principe de cette synthèse consiste à polymériser du méthacrylate de méthyle par voie radicalaire en présence d'un agent de transfert portant les fonctions acides, en l'occurrence l'acide thiomalique, dans les conditions indiquées dans le schéma réactionnel donné précédemment.

Les microgels, en particulier ceux obtenus à partir de microlatex préparés en s'inspirant des différentes publications citées précédemment de W. FUNKE, sont d'une façon générale introduits dans une composition de vernis à ongles après avoir été préalablement gonflés dans un solvant organique, solvant du polymère constitutif dudit microlatex.

Selon une variante particulièrement avantageuse de l'invention, on utilise comme solvant organique pour gonfler le microlatex et le transformer en microgel l'un des solvants constitutifs du milieu solvant du vernis à ongles. Ce solvant sera avantageusement l'acétate d'éthyle ou l'acétate de butyle.

Les particules constitutives du microgel ont à l'état gonflé un diamètre avantageusement compris entre 10 et 300 nm, de préférence entre 20 et 150 nm, de préférence encore entre 30 et 100 nm.

Le microgel à l'état gonflé constituera avantageusement une partie au moins de la matière sèche comprise dans le vernis à ongles.

D'une façon générale, les vernis à ongles selon l'invention contiendront de 1 à 30 % en poids de microgels, de préférence de 5 à 20 %.

Les essais réalisés par la demanderesse ont montré que les microgels pouvaient avantageusement remplacer au moins partiellement la nitrocellulose présente dans les compositions de vernis à ongles, permettant ainsi d'obtenir des compositions qui, à extrait sec égal, présentent des viscosités suffisamment peu élevées pour permettre un étalement du vernis dans de bonnes conditions.

Par ailleurs, d'autres essais effectués par la demanderesse ont montré que les microgels permettaient également de remplacer avantageusement au moins une partie des argiles organophiles présentes dans les vernis à ongles, sans toutefois nuire à la stabilité de la dispersion des pigments au sein de la composition du vernis à ongles. Le remplacement au moins partiel des argiles organophiles permet au vernis selon l'invention de présenter une meilleure adhésion sur l'ongle.

Ainsi donc, l'invention concerne en particulier des vernis à ongles dans lesquels l'extrait sec est compris entre 20 et 50 % en poids, de préférence entre 25 et 35 % en poids.

L'invention permet d'obtenir notamment des vernis à ongles présentant une quantité élevée d'extrait sec, par exemple pour préparer des vernis à ongles de type "one coat". L'extrait sec pourra atteindre de 30 à 50 % en poids du vernis.

Par ailleurs, ces vernis à ongles contiennent de 0 à 30 % en poids de nitrocellulose, de préférence de 0 à 20 %, la teneur en nitrocellulose étant d'autant plus basse que la teneur en microgel est plus élevée.

5 D'autre part, les vernis à ongles de l'invention contiennent de 0 à 3 % en poids d'argile organophile, de préférence de 0 à 1,5 %, de préférence encore de 0 à 0,5 %. Là encore, on constate que la teneur en argile organophile peut être d'autant plus abaissée que la teneur en microgel est plus élevée.

10 Ainsi donc, l'utilisation des microgels dans les compositions des vernis à ongles de l'invention constitue un moyen particulièrement efficace pour modifier les propriétés physiques de ces compositions, ainsi que celles du film formé lors de l'étalement de la composition.

Plus précisément, l'utilisation des microgels dans les compositions de vernis à ongles permet, en jouant sur l'extrait sec et la viscosité de la composition, de régler à volonté la rhéologie de ces compositions.

15 Elle permet également, comme cela a été mis en évidence par des essais d'étirement du film formé après étalement du vernis à ongles, de modifier la plasticité de ce film en jouant sur la teneur en microgel dans le film.

20 Par ailleurs, des essais également réalisés par la demanderesse ont montré qu'en jouant sur la taille et la nature du microgel, ainsi que sur le degré de réticulation, on pouvait modifier la brillance du vernis obtenu.

Les exemples, qui suivent, sont donnés à titre purement illustratif de l'invention.

EXEMPLES

25

Sauf indications contraires, les proportions indiquées dans les exemples ci-dessous sont exprimées en pourcentage en poids.

I - Exemple de composition de vernis à ongles

30

Dans tous les exemples ci-dessous de compositions complètes de vernis à ongles incorporant des microgels, on utilise une méthode de l'art antérieur, bien connue de l'homme de l'art, on prépare les vernis à ongles à partir de "solutions colorantes" de différentes teintes, que l'on mélange avec une base pour vernis à ongles.

Ces "solutions colorantes" sont en fait des dispersions de pigments dans une base contenant de la nitrocellulose, cette base pouvant être la même que celle utilisée pour la formulation finale du vernis. De préférence, les pigments sont préalablement broyés dans un solvant, tel que l'acétate de butyle, au moyen d'un
 5 broyeur approprié tel que, par exemple, un broyeur à billes de type Dyno-mill.

Les broyés sont incorporée à une base nitrocellulosique "diluante" pour préparer différentes solutions colorantes, chacune ayant sa propre teinte selon la nature et la concentration du pigment qu'elle contient.

Par exemple, la composition de la base "diluante" est la suivante :

10	- nitrocellulose	10 à 30 %,	par exemple 15 %
	- Lustralite®(arylsulfonamide)	8 à 15 %,	par exemple 10 %
	- dibutyl-phtalate	4 à 7 %,	par exemple 5 %
	- Néocryl®(résine acrylique)	0 à 5 %,	par exemple 2 %
	- acétate de butyle	5 à 50 %,	par exemple 18 %
15	- acétate d'éthyle	5 à 50 %,	par exemple 17 %
	- bentonite	0,8 à 1,5 %,	par exemple 1 %
	- toluène	0 à 30 %,	par exemple 25 %
	- isopropanol	4 à 13 %,	par exemple 7 %
		-----	-----
20		100 %	100 %

La quantité de broyé introduite dans la base diluante est telle que la concentration en pigment dans la solution colorante est généralement inférieure ou égale à 20 % environ.

25 Suivant la teinte souhaitée de la composition finale du vernis à ongles, on introduit dans une base, telle que la base ci-dessus, différentes solutions colorantes à différentes concentrations. La teneur en pigment du vernis final est en général de l'ordre de 2 à 4 %.

I.1. Vernis à ongles contenant un microgel acrylique commercial

On utilise pour la préparation d'un vernis à ongles un microgel commercial vendu par la société NIPPON PAINT, et préalablement gonflé dans de l'acétate de butyle. Ce microgel est constitué de particules de 53 nm de diamètre. Il est
 5 constitué à base de méthylméthacrylate de méthyle et présente un taux de réticulant de 0,25 mol/g.

On prépare deux vernis à ongles notés a et b contenant les proportions suivantes :

	VERNIS a	VERNIS b
- nitrocellulose	15 %,	10 %
- Lustralite®(arylsulfonamide)	10 %,	10 %
- dibutyl-phtalate	5 %,	5 %
- Néocryl®(résine acrylique)	2 %,	2 %
- acétate de butyle	18 %,	18 %
- acétate d'éthyle	15 %,	15 %
- bentonite	0,5 %,	0,5 %
- toluène	15 %,	15 %
- isopropanol	6,5 %,	4,5 %
- microgel	13 %	20 %

10

I.2. Vernis à ongles contenant des microgels obtenus à partir de tensioactif de la famille I**a) Microgel a**

On prépare un polymère fonctionnalisé par l'acide thiomalique
 15 présentant une chaîne PMMA de masse théorique moyenne en nombre de 1 000 de la façon suivante.

Les proportions à engager en amorceurs, transféreurs et monomère ont été calculées à partir des résultats de YAMASHITA, CHUJO et coll. d'après la formule :

$$\frac{1}{DP_n} = \frac{1}{DP_{n_0}} + C_s \left(\frac{S}{M} \right)$$

5

Pour préparer un polymère fonctionnalisé ayant une M_n théorique de 1000 : 1,58 g d'AIBN, 33,47 g d'acide thiomalique et 100 g de MMA sont solubilisées dans 350 ml de THF (tétrahydrofuranne).

10 Cette solution est placée dans un réacteur double enveloppe équipé d'une ancre d'agitation, d'un réfrigérant et d'une circulation d'azote et est chauffée à 60°C durant 2 h 30.

Le mélange recueilli est précipité dans l'éther de pétrole 1 à 2 fois afin d'éliminer les restes de MMA, d'AIBN et de ses produits de décomposition. Séché, il est ensuite solubilisé dans l'acétone et reprécipité dans l'eau plusieurs fois (2 fois)
15 afin de le débarrasser du thiol et du disulfure. Un dosage des fonctions acides avant et après précipitation montre l'efficacité et par conséquent la nécessité de cette dernière purification.

La masse moléculaire en nombre est de :
1030 (déterminée par osmométrie à tension de vapeur)
20 960 (déterminée par GPC, chromatographie par perméation de gel).

5 g du polymère ci-dessus sont ensuite solubilisés dans 250 ml de THF.

On détermine par dosage acido-basique en milieu THF le nombre de moles de fonctions -COOH à neutraliser, : ici $7,87 \cdot 10^{-3}$ mol et on ajoute un excès de base soit $8,2 \cdot 10^{-3}$ mol.
25 - 0,73 g de DMEA (diméthyléthanamine) sont solubilisées dans 500 g d'eau.

La solution organique de polymère est ajoutée lentement, sous agitation à la solution aqueuse d'amine.

Le mélange obtenu est distillé sous pression réduite afin d'éliminer le
30 THF, puis filtré.

On a alors une solution micellaire présentant un effet Tyndall.

La taille des micelles mesurée en COULTER N4 (diffusion de la lumière) est d'environ $4,6 \pm 1,4$ nm.

Ce type de micelles peut être engagé dans la préparation de microlatex.

On donne ci-dessous un exemple de formulation d'un tel latex :

- 150 g d'eau
- 0,9 g de tensio-actif (polymère fonctionnalisé neutralisé)
- 5 - 2,7 g de MMA
- 0,3 de BDMA (1,4-butanediol diméthacrylate)
- 0,075 g de persulfate de potassium.
- 0,046 g de NaHCO_3 comme tampon.

10 La polymérisation est effectuée dans un réacteur à double enveloppe, muni d'une ancre d'agitation, d'un réfrigérant et d'une arrivée d'azote.

La solution micellaire est introduite dans le réacteur où elle est chauffée à 65°C et désoxygénée pendant une heure par bullage d'azote. A cette solution agitée à 250tr/min., on ajoute le mélange de monomères. L'amorceur est introduit sous forme de solution aqueuse après 15 à 20 minutes d'émulsification

15 On laisse alors la polymérisation se dérouler sous atmosphère d'azote pendant environ 20 heures.

Dans le cas de la formulation précédente, la taille du microlatex obtenue est mesurée au COULTER N4 ; les résultats sont les suivants :

- diamètre moyen en poids : $D_w = 28,6 \pm 1,4$ nm
- 20 - diamètre moyen en nombre : $D_n = 23,7 \pm 3,2$ nm

Le microlatex ainsi préparé en utilisant le polymère fonctionnalisé comme agent tensio-actif présente différents avantages résumés ci-dessous :

La chaîne hydrophobe est de même nature que le coeur de la particule. Il y a donc apport de matière en plus du rôle tensio-actif.

25 Ce microlatex est réticulé. Il peut donc être transféré en milieu solvant pour donner un microgel.

Le microlatex cité précédemment a été séché puis redispersé dans l'acétate de butyle.

30 La taille du microgel obtenu est mesurée au COULTER N4 :
 $D_w = 36,9 \pm 0,8$ nm.

On remarque le gonflement des particules dans l'acétate de butyle par rapport à l'eau.

b) Microgel b

On prépare un poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate d'allyle) fonctionnalisé par l'acide thiomalique de la façon suivante :

0,32 g d'AIBN, 0,69 g d'acide thiomalique, 4 g de méthacrylate d'allyle
5 et 16 g de MMA sont solubilisés dans 70 ml de THF.

Cette solution placée dans un réacteur double-enveloppe équipé d'une ancre d'agitation, d'un réfrigérant et d'une circulation d'azote, est chauffée à 60°C durant 2 h 30.

Le mélange recueilli est précipité dans l'éther de pétrole. Séché, il est
10 ensuite solubilisé dans l'acétone et réprecipité dans l'eau (2 fois).

La masse moléculaire en nombre est de :

1420 (déterminée par GPC)

1500 (déterminée par VPO, osmométrie à tension de vapeur).

Puis, 2,5 g de ce polymère sont solubilisés dans 250 ml de THF.

15 D'après le dosage acido-basique en milieu THF du polymère par de la potasse, il y a $2,98 \cdot 10^{-3}$ moles de $-\text{COOH}$ à neutraliser. On neutralise par un excès de base, ici $3,37 \cdot 10^{-3}$ moles, soit 0,3 g de DMEA.

Ces 0,3 g de DMEA sont solubilisés dans 250 ml d'eau.

20 La solution organique de polymère est ajoutée lentement, sous agitation à la solution aqueuse d'amine. Le mélange obtenu est distillé sous pression réduite afin d'éliminer le THF, puis filtré.

La taille des micelles mesurée au COULTER N4 est d'environ $5,5 \pm 0,6$ nm.

Ce type de micelles peut être engagé dans la préparation de microlatex.

25 On prépare comme dans l'exemple b et avec les mêmes conditions de synthèse un microlatex.

La taille du microlatex ainsi obtenu est mesurée au COULTER N4 :

$D_w = 27,4 \pm 1,6$ nm

$D_n = 22,5 \pm 2,5$ nm.

30 Les mêmes avantages que dans l'exemple précédent sont obtenus avec ce polymère fonctionnalisé :

– Apport de matière comme dans l'exemple précédent

– La chaîne hydrophobe du polymère comporte des groupements allyliques pendants capables de copolymériser avec le cœur de particule.

Le tensioactif est alors lié chimiquement à la particule.

Le microlatex réticulé cité précédemment a été séché puis redispersé dans l'acétate de butyle.

La taille du microgel (b) obtenu est mesurée au COULTER N4 :

5 Dw = $38,8 \pm 2,0$ nm.

c) Microgel c

On prépare un polymère constitué par du PPMA de Mn égale à 3380 fonctionnalisé en bout de chaîne par de la cystéine

10 On procède comme dans les exemples a et b ci-dessus avec les conditions opératoires suivantes :

- 40 g de MMA
- 8,76 g de cystéine
- 0,63 g d'AIBN
- 320 g d'acide acétique
- 15 - 80 g d'eau
- T = 60°C
- Durée de polymérisation : 5 h.

Puis, on solubilise les 2,5 g de polymère ci-dessus dans 250 ml de THF.

20 On détermine par dosage acido-basique en milieu THF le nombre de moles de fonctions -COOH à neutraliser : ici $7,4 \cdot 10^{-4}$ moles et on ajoute un excès de base, soit environ $8,5 \cdot 10^{-4}$ moles.

- $8,5 \cdot 10^{-4}$ moles de potasse (KOH) sont diluées dans 250 ml d'eau.

25 - La solution organique de polymère est ajoutée lentement, sous agitation à la solution aqueuse de potasse.

- Le mélange obtenu est distillé sous pression réduite afin d'éliminer le THF, puis filtré sur Goosh de posoristé N°4.

- La solution résultante peut être engagée dans la préparation de microlatex.

On prépare un microlatex répondant à la formulation suivante :

- 150 g d'eau
- 0,35 g de tensioactif (polymère fonctionnalisé neutralisé)
- 2,7 g de MMA
- 5 – 0,3 g de BDMA
- 2 x 0,075 g d'AIBN
- 0,046 g de NaHCO_3
- La polymérisation est effectuée dans un réacteur à double enveloppe, muni d'une ancre d'agitation, d'un réfrigérant et d'une arrivée d'azote.
- 10 – L'émulsion constituée de l'eau, du tensioactif, des monomères et de NaHCO_3 est préparée sous forte agitation et désoxygénée par bullage d'azote.
- 0,075 g d'AIBN solubilisée dans 2 g d'acétone sont introduits après 15 à 20 minutes.
- Après 4 heures, 0,075 g d'AIBN dans 2 g d'acétone sont réintroduits
- 15 dans le réacteur.
- On laisse alors la polymérisation se dérouler sous atmosphère d'azote durant environ 20 heures.
- Dans le cas de la formulation précédente, la taille du microlatex obtenu est mesurée au COULTER N4. Les résultats sont les suivants :
- 20 – diamètre moyen en poids : $D_w = 63,0 \pm 1,7 \text{ nm}$
- diamètre moyen en nombre : $D_n = 59,7 \pm 2,5 \text{ nm}$
- Le microlatex ainsi préparé en utilisant le polymère fonctionnalisé comme agent tensio-actif présente différents avantages résumés ci-dessous :
- La chaîne hydrophobe est de même nature que le coeur de la
- 25 particule. Il y a donc apport de matière en plus du rôle tensioactif.
- Ce microlatex est réticulé. Il peut donc être transféré en milieu solvant pour donner un microgel.
- On transfère ce microlatex dans l'acétate de butyle. On obtient le microgel (c).
- 30 d) On prépare trois vernis à ongles en introduisant dans la base citée précédemment 5 % en poids de chacun des microgels a, b, c décrits ci-dessus.

II – Mise en évidence de l'influence des microgels sur les propriétés physiques des vernis à ongles

II.1. Influence sur la rhéologie :

- On réalise à l'aide de microgel commercial utilisé dans l'exemple I.1.
 5 les compositions représentées dans le tableau I ci-dessous avec leur seuil d'écoulement.

TABLEAU I

Microgel	Nitrocellulose	Solvant	Seuil d'écoulement dyne/cm
0,93	17,6	81,5	0,17
7,8	14	78,3	0,23
10,8	13	76,3	2,85
15,4	10,8	73,8	3,24
20	9	71	94,7
26,9	5,9	67,2	755

10

Il ressort que pour obtenir des résultats satisfaisants d'un point de vue comportement rhéologique, il faut incorporer des concentrations de microgel de 15 à 20 %. Le produit obtenu est visqueux et filant quand on utilise le pinceau.

- 15 Dans la mesure où il apparaît que la viscosité augmente relativement peu avec les microgels à faible concentration, l'utilisation de microgels permet d'augmenter l'extrait sec sans trop faire varier la viscosité.

Le Tableau II illustre clairement ce phénomène.

TABLEAU II

20

Composition	Viscosité en mPa.s
20 % Nitrocellulose E35	600
15 % Nitrocellulose E35 5 % Microgel	200
15 % Nitrocellulose E35	150

II. Influence du microgel sur la plasticité des films nitrocellulosiques.

On réalise des essais comparatifs de rupture de film après étirement.

Pour cela, on prépare trois compositions de vernis à ongles (notées a, b,

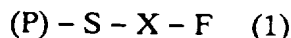
c) :

- 5 – la composition a est réalisée en utilisant une base diluante telle que définie à l'exemple I, mais sans dibutylphtalate ;
- la composition b est réalisée avec la même base, mais contenant une quantité de dibutylphtalate représentant 25 % de l'extrait sec ;
- la composition c est obtenue, en remplaçant dans la composition b, le
- 10 dibutylphtalate par la même quantité du microgel commercial utilisé dans l'exemple I.1.

Les essais d'étirement à la rupture du film montrent que le microgel confère au film la même plasticité que le dibutylphtalate (les valeurs d'étirement à la rupture différent de moins de 5 %).

REVENDICATIONS

1. Vernis à ongles contenant un milieu solvant organique essentiellement non aqueux, caractérisé en ce qu'il contient, outre les constituants usuels des vernis à ongles, au moins un microgel, ledit microgel n'étant pas obtenu à partir d'une microdispersion de polymère acrylique préparée par polymérisation radicalaire d'au moins un monomère acrylique en présence d'un copolymère-bloc à base de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et de polyacrylate de tertibutyle (PAtBu).
2. Vernis à ongles selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit microgel comprend un polymère réticulé à base d'un monomère monofonctionnel dit monomère principal et d'un monomère difonctionnel agissant comme réticulant.
3. Vernis à ongles selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit monomère principal est un monomère acrylique ou méthacrylique, styrénique ou un ester vinylique présentant un groupement alkyle en C1 à C18.
4. Vernis à ongles selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce que le monomère réticulant est un monomère diacrylique ou diméthacrylique, ou un monomère aromatique difonctionnel.
5. Vernis à ongles selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que ledit microgel est obtenu par gonflement dans un solvant du polymère d'un microlatex préparé par polymérisation radicalaire d'un monomère monofonctionnel en présence d'un monomère réticulant et d'un agent tensioactif, de préférence un agent tensioactif anionique.
6. Vernis à ongles selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'agent tensioactif est un agent tensioactif macromoléculaire.
7. Vernis à ongles selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce que ledit agent tensioactif est un polyester fonctionnalisé par des groupements carboxyliques.
8. Vernis à ongles selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce que ledit agent tensioactif est un polymère fonctionnalisé répondant à la formule :



dans laquelle :

– (P) est une chaîne polymérique hydrophobe de masse molaire moyenne en nombre comprise entre 500 et 250 000,

S représente le soufre,

– X représente :

- 5 – une chaîne hydrocarbonée saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, comprenant 1 à 6 atomes de carbone et substituée par au moins un groupe COOH ou NH₂, sous forme libre ou salifiée

 – une chaîne peptidique constituée de 2 à 4 acides aminés, en particulier, naturels,

- 10 F représente un groupe COOH ou NH₂, sous forme libre ou salifiée ou d'un polymère résultant de la polymérisation radicalaire d'au moins un monomère en présence d'un peptide porteur d'au moins un groupement disulfure et/ou d'au moins une fonction thiol, tel qu'un hydrolysate de kératine.

9. Vernis à ongles selon la revendication 8, caractérisé en ce que ledit
15 polymère fonctionnalisé résulte de la polymérisation radicalaire d'un monomère en présence d'un thiol répondant à la formule H-S-X-F ou d'un disulfure répondant à la formule F-X-S-S-X-F dans lesquelles :

– X représente :

- une chaîne hydrocarbonée saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée,
20 comprenant 1 à 6 atomes de carbone et substituée par au moins un groupe COOH ou NH₂, sous forme libre ou salifiée

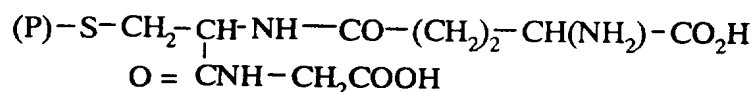
 – une chaîne peptidique constituée de 2 à 4 acides aminés, en particulier, naturels,

- F représente un groupe COOH ou NH₂, sous forme libre ou salifiée, ledit thiol
25 ou disulfure agissant comme agent de transfert de chaîne lors de ladite polymérisation radicalaire, ledit (ou lesdits) monomère(s) conduisant à la formation de la chaîne polymérique (P) telle que définie dans la revendication 8.

10. Vernis à ongles selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce que la chaîne polymérique (P) a une masse molaire moyenne en nombre de préférence
30 inférieure à 20 000 et de préférence comprise entre 500 et 10 000.

11. Vernis à ongles selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que la partie F-X, F et X ayant les significations données dans la revendication 8, comprend au moins une fonction carboxylique et au moins une fonction amine, sous forme libre ou salifiée.

12. Vernis à ongles selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisé en ce que ledit polymère fonctionnalisé répond à la formule :



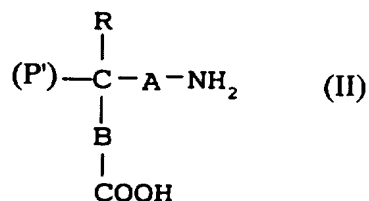
5

13. Vernis à ongles selon la revendication 12, caractérisé en ce que ledit polymère fonctionnalisé est obtenu par polymérisation radicalaire d'un monomère conduisant à la chaîne polymérisée telle que définie dans la revendication 8 en présence d'un agent de transfert de chaîne constitué par du glutathion.

10 14. Vernis à ongles selon l'une des revendication 8 à 11, caractérisé en ce que ledit polymère fonctionnalisé est obtenu par polymérisation radicalaire d'au moins un monomère en présence de cystéine ou d'homocystéine agissant comme agent de transfert de chaîne.

15 15. Vernis à ongles selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisé en ce que ledit polymère fonctionnalisé est obtenu par polymérisation radicalaire d'au moins un monomère en présence d'un peptide porteur d'au moins un groupement disulfure et/ou d'au moins une fonction thiol, tel qu'un hydrolysate de kératine.

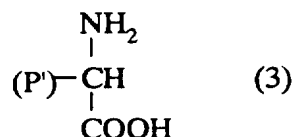
16. Vernis à ongles selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce que ledit agent tensioactif est un polymère fonctionnalisé en bout de chaîne répondant
20 à la formule :



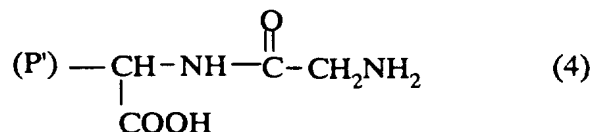
dans laquelle :

- la chaîne polymérique (P') est une chaîne hydrophobe obtenue par polymérisation radicalaire d'au moins un monomère, et dont la masse molaire
25 moyenne en nombre est comprise entre 500 et 250 000, de préférence inférieure à 20 000, de préférence comprise entre 500 et 10 000,
- R représente un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée comprenant 1 à 8 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée, éventuellement substituée par au moins un groupe choisi parmi CO₂H, NH₂, OH ou un groupe phényle, lui-même
30 éventuellement substitué,

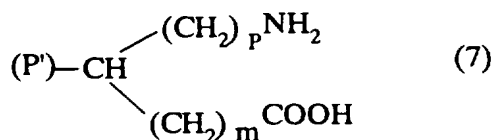
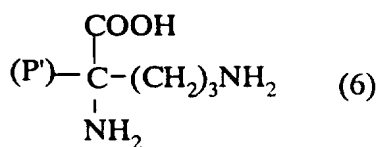
- A et B, identiques ou différents, représentent chacun une liaison simple, une chaîne hydrocarbonée saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée comprenant de 1 à 16 atomes de carbone, pouvant contenir une fonction amide, une chaîne peptidique, comprenant 2 à 4 acides aminés, en particulier, naturels,
- 5 – les groupements COOH et/ou NH₂ étant libres ou salifiés.
17. Vernis à ongles selon la revendication 16, caractérisé en ce que ledit polymère fonctionnalisé répond à l'une des formules suivantes :



10



15



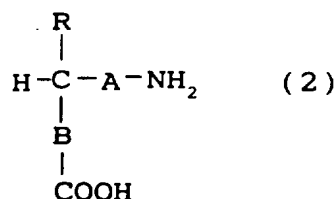
dans lesquelles :

(P') est une chaîne polymérique telle que définie à la revendication 17,

20 m et p sont des entiers compris entre 0 et 11 et dont la somme est comprise entre 2 et 11,

ou d'un polymère fonctionnalisé obtenu par polymérisation radicalaire d'au moins un monomère en présence d'un acide aminé ou d'un dérivé d'acide aminé répondant à la formule :

25



dans laquelle R, A et B ont les significations données dans la revendication 17.

18. Vernis à ongles selon l'une des revendications 8 à 17, caractérisé en ce que ladite chaîne polymérique résulte de la polymérisation radicalaire d'au moins un monomère acrylique ou vinylique.

19. Vernis à ongles selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que ledit microgel est constitué de microparticules qui à l'état gonflé ont un diamètre compris entre 10 et 300 nm, de préférence entre 20 et 150 nm, de préférence encore entre 30 et 100 nm.

20. Vernis à ongles selon l'une des revendications 1 à 19, caractérisé en ce qu'il contient de 1 à 30 % en poids de microgel, de préférence de 5 à 20 %.

21. Vernis à ongles selon la revendication 20, caractérisé en ce que l'extrait sec représente de 20 à 50 % en poids.

22. Vernis à ongles selon l'une des revendications 1 à 21, caractérisé en ce qu'il contient de 0 à 30 % en poids de nitrocellulose, de préférence de 0 à 20 %.

23. Vernis à ongles selon l'une des revendication 1 à 22, caractérisé en ce qu'il contient de 0 à 3 % en poids d'argile organophile, de préférence de 0 à 1,5 %, de préférence encore de 0 à 0,5 %.

24. Utilisation d'un microgel tel que défini dans l'une des revendications précédentes comme agent destiné à modifier les propriétés physiques d'une composition de vernis à ongles à solvants essentiellement organiques et/ou les propriétés du film obtenu lors de l'étalement de ladite composition.

25. Utilisation selon la revendication 24, caractérisé en ce que ledit agent est destiné à améliorer la plasticité dudit film.

26. Utilisation selon la revendication 24, caractérisé en ce que ledit agent est destiné à régler la rhéologie de ladite composition.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 95/01252

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F2/38 B01F17/00 A61K7/48 A61K7/043

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F B01F A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 207 026 (BERGVIK KEMI) 30 December 1986 see page 5, paragraph 3 ---	1-26
A	US,A,5 298 585 (T.F.MCCALLUM) 29 March 1994 see column 2, line 20 - line 55 ---	1-26
A	EP,A,0 408 189 (LA COMPAGNIE DES VERNIS VALENTINE) 16 January 1991 see page 3, line 33 - line 58 see page 2, line 30 - line 41 see page 2, line 1 - line 3 -----	1-26



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 January 1996

Date of mailing of the international search report

26.01.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Schmidt, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 95/01252

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP-A-207026	30-12-86	JP-B-	1060184	21-12-89
		JP-C-	1575645	24-08-90
		JP-A-	61285266	16-12-86
		US-A-	4937014	26-06-90

US-A-5298585	29-03-94	AU-B-	5516494	29-09-94
		BR-A-	9305397	25-10-94
		CA-A-	2110200	25-09-94
		CN-A-	1093094	05-10-94
		EP-A-	0617059	28-09-94
		JP-A-	6287231	11-10-94
		US-A-	5412051	02-05-95

EP-A-408189	16-01-91	AT-T-	115149	15-12-94
		AU-B-	624976	25-06-92
		AU-B-	5895790	17-01-91
		CA-A-	2020847	14-01-91
		DE-D-	69014739	19-01-95
		DE-T-	69014739	27-04-95
		JP-A-	3064325	19-03-91
		JP-B-	7037499	26-04-95
		US-H-	H1374	01-11-94

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 95/01252

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C08F2/38 B01F17/00

A61K7/48

A61K7/043

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08F B01F A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP,A,0 207 026 (BERGVIK KEMI) 30 Décembre 1986 voir page 5, alinéa 3 ---	1-26
A	US,A,5 298 585 (T.F.MCCALLUM) 29 Mars 1994 voir colonne 2, ligne 20 - ligne 55 ---	1-26
A	EP,A,0 408 189 (LA COMPAGNIE DES VERNIS VALENTINE) 16 Janvier 1991 voir page 3, ligne 33 - ligne 58 voir page 2, ligne 30 - ligne 41 voir page 2, ligne 1 - ligne 3 -----	1-26



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

22 Janvier 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

26.01.96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Schmidt, H

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux familles de brevets

Demande Internationale No
PCT/FR 95/01252

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-207026	30-12-86	JP-B- 1060184	21-12-89
		JP-C- 1575645	24-08-90
		JP-A- 61285266	16-12-86
		US-A- 4937014	26-06-90

US-A-5298585	29-03-94	AU-B- 5516494	29-09-94
		BR-A- 9305397	25-10-94
		CA-A- 2110200	25-09-94
		CN-A- 1093094	05-10-94
		EP-A- 0617059	28-09-94
		JP-A- 6287231	11-10-94
		US-A- 5412051	02-05-95

EP-A-408189	16-01-91	AT-T- 115149	15-12-94
		AU-B- 624976	25-06-92
		AU-B- 5895790	17-01-91
		CA-A- 2020847	14-01-91
		DE-D- 69014739	19-01-95
		DE-T- 69014739	27-04-95
		JP-A- 3064325	19-03-91
		JP-B- 7037499	26-04-95
		US-H- H1374	01-11-94
